



药品



第五章

氧化还原滴定法



目录



第一节 基本原理



第二节 碘量法



第三节 高锰酸钾法



第四节 亚硝酸钠法

重点难点

- ☑ **掌握**
 - ① 碘量法的原理、条件、应用
 - ② 高锰酸钾法的原理、条件、应用
 - ③ 亚硝酸钠法的原理、条件、应用
 - ④ 滴定液配制和标定
- ☑ **熟悉** 氧化还原滴定曲线与指示剂的选择
- ☑ **了解** 氧化还原反应进行的程度及影响因素



第一节

基本原理



目录



一、氧化还原滴定法的分类



二、氧化还原反应进行的程度



三、氧化还原反应进行的速率



四、氧化还原滴定曲线与指示剂



一、氧化还原滴定法的分类

❖ **氧化还原滴定法：**以氧化还原反应为基础的滴定分析法。

❖ **分类：**

根据滴定剂的不同

碘量法
高锰酸钾法
亚硝酸钠法
重铬酸钾法
.....



二、氧化还原反应进行的程度

(一) 条件电位及其影响因素

知识回顾

在0.100mol/L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液, 加入固体亚铁盐使其还原。假定溶液中 $[\text{H}^+]=0.1\text{mol/L}$, 平衡电位 $\varphi = 1.17\text{V}$, 求 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的转化率。



❖ 知识回顾

分析:



根据此反应的系数关系, 可得:

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + \frac{1}{2}[\text{Cr}^{3+}] = 0.100\text{mol/L}$$

$$[\text{Cr}^{3+}] = 0.200\text{mol/L} - 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$$

根据能斯特公式, 可得:

$$\varphi = \varphi^\ominus + \frac{0.059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}$$

$$1.17 = 1.33 + \frac{0.059}{6} \lg 10^{-14} + \frac{0.059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{(0.200 - 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}])^2}$$



❖ 知识回顾

即：当 $\varphi = 1.17V$ 时：

$$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 2.30 \times 10^{-4} \text{mol/L}$$

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{的转化率} = \frac{0.100 \text{mol/L} - 2.30 \times 10^{-4} \text{mol/L}}{0.100 \text{mol/L}} \times 100\% = 99.8\%$$

上例的计算中，忽略了溶液中离子强度的影响。但在实际工作中，这种影响往往是不容忽视的。此外，当溶液的组分改变时，电对的氧化态和还原态的存在形式也随之改变，从而引起电位的变化。在这种情况下，即使是可逆的氧化还原电对，其计算结果与实际情况仍会相差较大。



(一) 条件电位及其影响因素

1. 条件电位

条件电位是指在一定介质条件下，当氧化态和还原态的总浓度都为 1mol/L 或两者浓度比值为 1 时，校正了各种外界因素影响后的实际电位。通常用 E^{\ominus} 表示。

条件电位反映了离子强度与各种副反应影响的总结果，在条件不变时为一常数。因为活度系数 γ 不易求得，求副反应系数 α 也很麻烦，所以电对的条件电位往往由实验测得。



(一) 条件电位及其影响因素

条件电位随介质的种类和浓度的变化而变化。例如： $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的条件电位，在0.5mol/L的盐酸中， $\varphi^{\ominus'} = 0.71\text{V}$ 在5mol/L的盐酸溶液中， $\varphi^{\ominus'} = 0.46\text{V}$ 在2mol/L的磷酸溶液中， $\varphi^{\ominus'} = 0.64\text{V}$ 。

用条件电位处理问题，既简便又与实际情况比较相符。因此，在进行有关氧化还原反应的电位计算时，应尽量采用条件电位。若没有相同条件下的条件电位值时，可借用该电对在相同介质、相近浓度下的条件电位值，否则应用实验方法测定。



(一) 条件电位及其影响因素

2.影响条件电位的因素

- ❖ **盐效应**：溶液中电解质浓度对条件电位的影响作用。
- ❖ **生成沉淀**：电对的氧化态或还原态生成沉淀时，会改变条件电位。
- ❖ **生成配合物**：电对中金属离子生成配合物，会改变条件电位。
- ❖ **酸效应**：半电池反应中若 H^+ 有或 OH^- 参加，溶液酸度的改变将会改变条件电位。



(二) 氧化还原反应进行的程度

1. 氧化还原反应的平衡常数

对于任一氧化还原反应:



两电对的半反应及相应的能斯特方程式是:





(二) 氧化还原反应进行的程度

反应达到平衡时, $\varphi_1 = \varphi_2$, 则有:

$$\varphi_1^{\ominus'} + \frac{0.059}{n_1} \lg \frac{c_{\text{Ox}_1}}{c_{\text{Red}_1}} = \varphi_2^{\ominus'} + \frac{0.059}{n_2} \lg \frac{c_{\text{Ox}_2}}{c_{\text{Red}_2}}$$

两边同乘以 $n_1 n_2$, 整理后得:

$$\lg \frac{c_{\text{Red}_1}^{n_2} c_{\text{Ox}_2}^{n_1}}{c_{\text{Ox}_1}^{n_2} c_{\text{Red}_2}^{n_1}} = \lg K' = \frac{n_1 n_2 (\varphi_1^{\ominus'} - \varphi_2^{\ominus'})}{0.059}$$

上式中, K' 称为反应的条件平衡常数。显然, 两电对的条件电位差 ($\Delta\varphi^{\ominus'}$) 越大, 反应得失电子数越多, K' 或 $\lg K'$ 的值就越大, 反应向右进行就越完全。



(二) 氧化还原反应进行的程度

2. 氧化还原反应完全进行的条件

难点释疑

任一氧化还原反应, $n_2\text{Ox}_1 + n_1\text{Red}_2 \rightleftharpoons n_1\text{Ox}_2 + n_2\text{Red}_1$ 要使化学计量点时反应的完全程度达到99.9%以上, $\Delta\varphi^{\ominus'}$ 值至少应为多少?



(二) 氧化还原反应进行的程度

分析:

要使反应程度达到99.9%以上, 即:

$$\frac{c_{\text{Red}_1}}{c_{\text{Ox}_1}} \geq 10^3 \qquad \frac{c_{\text{Ox}_2}}{c_{\text{Red}_2}} \geq 10^3$$

$$\lg K' = \lg \frac{c_{\text{Red}_1}^{n_2} c_{\text{Ox}_2}^{n_1}}{c_{\text{Ox}_1}^{n_2} c_{\text{Red}_2}^{n_1}} \approx \lg 10^{3n_1} 10^{3n_2} = 3(n_1 + n_2)$$

$$\Delta \varphi^{\ominus'} = \frac{0.059}{n_1 n_2} \lg K' = \frac{0.059 \times 3(n_1 + n_2)}{n_1 n_2}$$



(二) 氧化还原反应进行的程度

(1) 当 $n_1 = n_2 = 1$ 时,
$$\Delta\varphi^{\ominus'} = \frac{0.059 \times 3(n_1 + n_2)}{n_1 n_2} = 0.35V$$

(2) 当 $n_1 = n_2 = 2$ 时,
$$\Delta\varphi^{\ominus'} = \frac{0.059 \times 3(n_1 + n_2)}{n_1 n_2} = 0.18V$$

(3) 当 $n_1 = 2$ $n_2 = 1$ 时,
$$\Delta\varphi^{\ominus'} = \frac{0.059 \times 3(n_1 + n_2)}{n_1 n_2} = 0.27V$$

综上所述, 在氧化还原滴定中, 一般而言, 不论什么类型的反应, 若反应电对的条件电位差 $\Delta\varphi^{\ominus'} > 0.3 \sim 0.4V$ 即可以认为该反应的完全程度能满足滴定分析的要求。



(二) 氧化还原反应进行的程度

例题5-1

在1mol/L H₂SO₄溶液中, 用Ce⁴⁺溶液滴定Fe²⁺溶液, 试判断该反应能否进行完全?

(已知: $\varphi_{\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}}^{\ominus'} = 1.44\text{V}$; $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus'} = 0.68\text{V}$)



(二) 氧化还原反应进行的程度

解:



$$\Delta\varphi^{\ominus'} = 1.44\text{V} - 0.68\text{V} = 0.76\text{V} > 0.35\text{V}$$

$$\lg K' = \frac{n_1 n_2 \Delta\varphi^{\ominus'}}{0.059} = \frac{1 \times 0.76}{0.059} = 12.88$$

$$K' = 7.6 \times 10^{12}$$

结论: 仅仅从条件平衡常数值判断, 反应能进行完全, 能够用于氧化还原
滴定分析。



(二) 氧化还原反应进行的程度

应该指出, 某些氧化还原反应, 虽然 $\Delta\varphi^{\ominus'} > 0.40\text{V}$, 只能说明该氧化还原反应有进行完全的可能, 但不一定能定量反应, 也不一定能迅速完成, 也就是说, 这样的氧化还原反应还不一定能用于滴定分析。

例如 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的反应, 仅从 $\Delta\varphi^{\ominus'}$ 来看, 反应能进行完全, 但是, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 除了被氧化成 $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ 外, 还可以部分地被氧化为 Na_2SO_4 , 导致两者的化学计量关系不能确定。因此, 不能作基准物质直接标定溶液。



三、氧化还原反应的速率

1. 氧化还原反应的速率

对于一个氧化还原反应，根据氧化还原电对的标准电位或条件电位，可以判断反应进行的方向和程度。但是，这只是表明反应进行的可能性，并不能确定反应进行的速率。

氧化还原反应的速率首先决定于反应物本身的性质（内因），此外，还与反应时外界的条件如反应物浓度、温度和催化剂等有关。

2. 影响反应速率的外部因素

- ❖ **反应物浓度**：一般来说，反应物浓度越大，反应的速率越快。
- ❖ **反应温度**：实验表明，溶液温度每升高 10°C ，化学反应速率约增大2~4倍。
- ❖ **催化剂**：催化剂对反应速率的影响很大，使用催化剂是改变反应速率的有效方法。



三、氧化还原反应的速率

3.应用示例

❖ **增大反应物浓度，加快反应速率。**

例如，反应： $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{I}^- + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 3\text{I}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$

增大 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 或 I^- 的浓度或提高溶液的酸度（即增大 H^+ 的浓度），都可以加快该反应的速率。

❖ **升高反应温度，加快反应速率。**

例如，反应： $2\text{MnO}_4^- + 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$

在室温下，此反应速率缓慢，若将溶液加热至 80°C 左右，反应速率则显著加快。所以用 KMnO_4 滴定 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 时，通常将溶液加热至 $75\sim 85^\circ\text{C}$ 。



三、氧化还原反应的速率

课堂活动

请您思考，在高锰酸钾法测定双氧水浓度的实验中，能否采用加热的措施加快反应速率？





三、氧化还原反应的速率

❖ 选用催化剂，加快反应速率。

例如，反应： $2\text{MnO}_4^- + 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$

此反应的速率较慢，若加入 Mn^{2+} ，便能催化反应迅速进行。若不加入而利用 MnO_4^- 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 反应所生成的微量 Mn^{2+} 作催化剂，反应也可以进行。这种生成物本身就起催化作用的反应称为自动催化反应。



三、氧化还原反应的速率

课堂活动

请您总结，下列反应：



其反应速率随着反应进程的变化特点？实验时应如何控制滴定速度？

四、氧化还原滴定曲线与指示剂

(一) 滴定曲线

1. $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液滴定 FeSO_4 溶液的滴定曲线

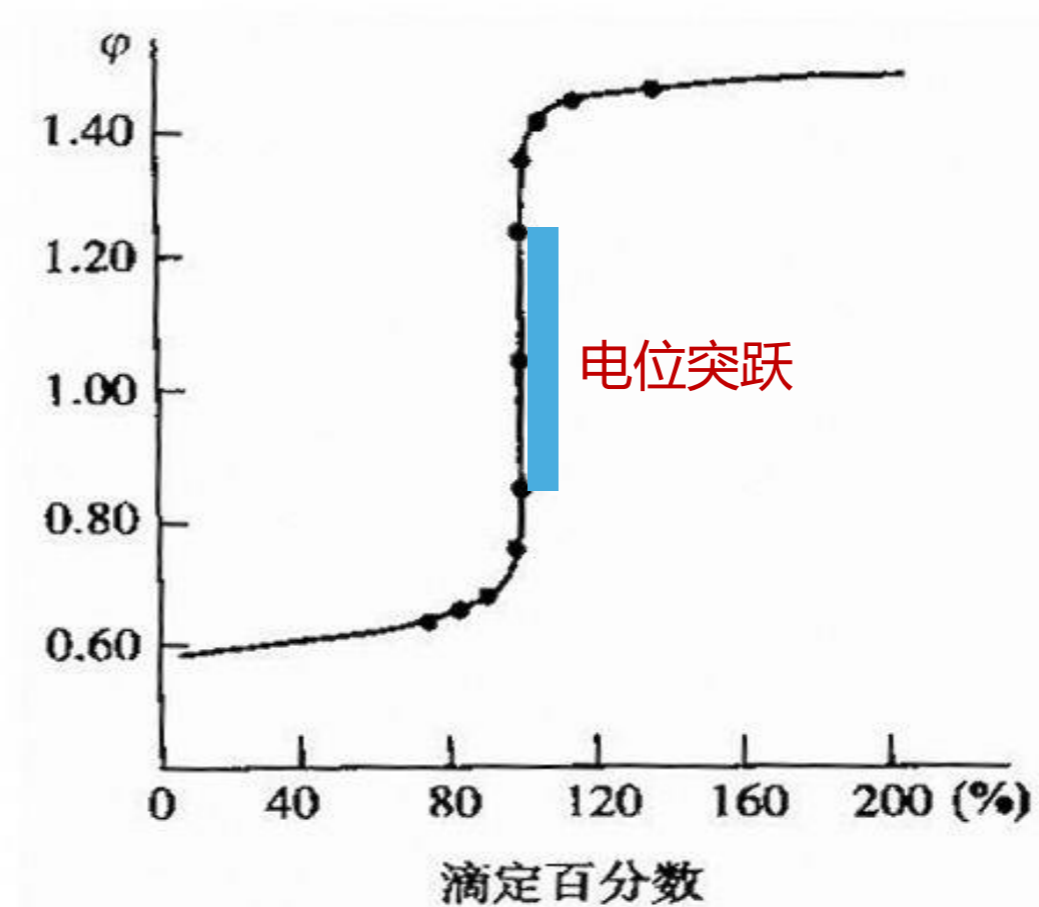


图5-1 0.1000mol/L Ce^{4+} 标准溶液滴定同浓度 Fe^{2+} 溶液的滴定曲线



(一) 滴定曲线

2. 电位突跃 (滴定突跃)

在某一氧化还原反应中，以滴定液加入量相当于理论值的99.9% ~ 100.1%之间所对应电位值的变化范围，称为**电位突跃**。

电位突跃表现为：在化学计量点附近，溶液的电位值出现突跃性改变。

突跃范围的大小与氧化剂、还原剂两电对的电位差值大小有关，两电对的电位相差越大，突跃范围越大，选择指示剂的余地越大，滴定结果就越准确。



(二) 指示剂

- ❖ 自身指示剂：如， I_2 、 $KMnO_4$ 等。
- ❖ 特殊指示剂：如，淀粉、 $KSCN$ 等。
- ❖ 外指示剂：如，含锌碘化钾 - 淀粉。
- ❖ 不可逆指示剂：如，甲基红、甲基橙等。
- ❖ 氧化还原指示剂：如，邻二氮菲亚铁等。



(二) 指示剂

常用的氧化还原指示剂的条件电位及颜色变化

指示剂	$\varphi'_{In} / V, c_{H^+} = 1 \text{ mol/L}$	颜色	
		还原态	氧化态
次甲基蓝	0.36	无色	蓝色
二苯胺	0.76	无色	紫色
二苯胺磺酸钠	0.84	无色	紫红
邻苯氨基苯甲酸	0.89	无色	紫红
邻二氮菲亚铁	1.06	红色	浅蓝
硝基邻二氮菲亚铁	1.25	紫红	浅蓝



第二节

碘量法



目录



一、基本原理



二、指示剂



三、滴定液的配制与标定



四、应用示例

一、基本原理

碘量法：利用 I_2 的氧化性或 I^- 的还原性来进行滴定的方法



由于 $\varphi_{I_2/I^-}^\ominus$ 值适中， I_2 是较弱的氧化剂，可与较强的还原剂作用；而 I^- 是中等强度的还原剂，能与许多氧化剂作用。因此，碘量法既可测定还原剂，也可测定氧化剂。碘量法分为直接碘量法和间接碘量法。

(一) 直接碘量法

1. 概念： 电位比 $\varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\ominus$ 低的还原性物质可以直接用碘滴定液滴定，这种滴定方式称为直接碘量法，又称为碘滴定法。

2. 原理： $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$ $\varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\ominus = 0.5345\text{V}$

3. 条件： 酸性、中性或弱碱性介质

4. 应用： 凡是能被 I_2 直接快速氧化的强还原性物质，就可以采用直接碘量法进行测定，例如硫化物、亚硫酸盐、亚砷酸盐、亚锑酸盐、亚锡酸盐、维生素C等。



(一) 直接碘量法

课堂活动

请您思考，为什么直接碘量法不能在碱性溶液中进行？



(一) 直接碘量法

知识链接

直接碘量法可以在弱碱性或弱酸性环境中进行。根据被测物质还原能力的不同，所需要控制的酸度条件也不尽相同。例如，测定 As_2O_3 时须在 NaHCO_3 弱碱性溶液中进行，而测定维生素C时则要求在 HAc 酸性溶液中进行。

(二) 间接碘量法

1. 概念： 又称滴定碘法，包括置换滴定法和剩余碘量法。

❖ **置换滴定法：** 电位高于 $\varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\ominus$ 的氧化性物质，其氧化态可将 I^- 氧化成 I_2 ，定量析出的 I_2 可以用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定液滴定，这种滴定方式称为置换滴定法。

用置换碘量法可以测定许多氧化性物质的含量，如高锰酸钾、重铬酸钾、溴酸盐、过氧化氢、二氧化锰、铜盐、漂白粉、葡萄糖酸锑钠等。

(二) 间接碘量法

❖ **剩余滴定法**：电位低于 $\varphi_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\ominus$ 的还原性物质，其还原态可与定量过量的 I_2 滴定液作用，待反应完全后，再用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定液滴定剩余的 I_2 ，这种滴定方式称为剩余滴定法或返滴定法。

用剩余碘量法可以测定一些还原性物质的含量，如焦亚硫酸钠、无水亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、葡萄糖等。

2. **原理**：
$$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$$

3. **条件**：中性或弱酸性介质

(二) 间接碘量法

课堂讨论

请您思考，为什么间接碘量法要在中性或弱酸性溶液中进行？



(二) 间接碘量法

分析:

1. 在碱性溶液中, 会发生如下副反应:



2. 在强酸性溶液中, 会发生如下副反应:



二、指示剂——淀粉

1. 指示原理：当有 I^- 存在时，淀粉遇 I_2 生成蓝色的包结化合物显特殊的蓝色。反应可逆且灵敏，即使 I_2 的浓度为 $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ mol/L}$ ，亦能明显观察到溶液中的蓝色。

2. 配制方法：取可溶性淀粉0.5g,加水5ml搅匀后，缓缓倾入100ml沸水中，随加随搅拌，继续煮沸 2分钟，放冷，倾取上层清液，即得。本品应临用新制。

3. 注意事项：

- ❖ 应取可溶性直链淀粉临用新制。
- ❖ 应注意淀粉指示剂的加入时机。
- ❖ 应在常温下使用。
- ❖ 应在弱酸性溶液中使用。

三、滴定液配制与标定

(一) 0.1 mol/L Na₂S₂O₃ 滴定液的配制与标定

1. **配制方法**: 取 Na₂S₂O₃ 26g 与无水碳酸钠 0.20 g, 加新沸过的冷水适量使溶解并稀释至1000ml, 摇匀, 放置1个月后滤过。

- ❖ 使用新沸放冷的蒸馏水, 以除去水中的O₂、CO₂, 杀死嗜硫细菌等微生物。
- ❖ 加入少许 Na₂CO₃ 使溶液呈弱碱性, 抑制嗜硫细菌生长和防止Na₂S₂O₃ 分解。
- ❖ 溶液贮于棕色瓶中, 在暗处放置一段时间, 待浓度稳定后, 再进行标定。



(一) 0.1 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定液的配制与标定

2. 标定方法:

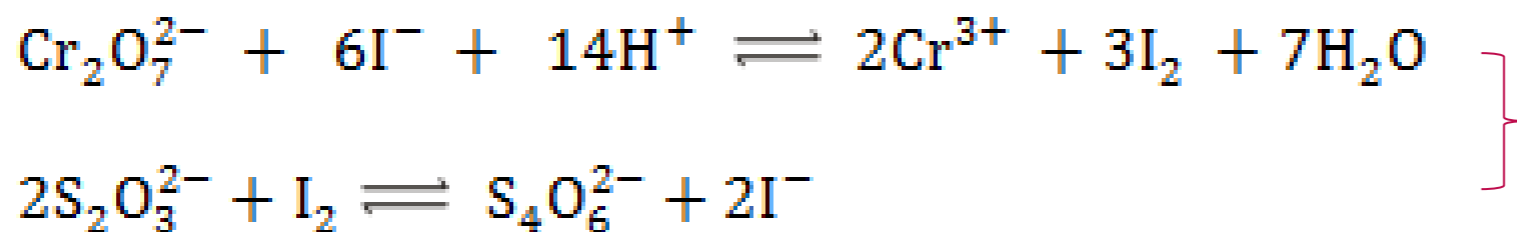
取在 120°C 干燥至恒重的基准 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.15g, 精密称定, 置碘瓶中, 加水50ml使溶解, 加KI 2.0g, 轻轻振摇使溶解, 加稀硫酸(57→1000) 40ml, 摇匀, 密塞, 水封; 在暗处放置10分钟后, 加水250ml稀释, 用待测的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定至近终点时, 加淀粉指示液3ml, 继续滴定至蓝色消失而显亮绿色。平行实验三次, 并将滴定的结果用空白试验校正, 根据 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的用量和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的质量, 算出 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的准确浓度。

(一) 0.1 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定液的配制与标定

- ❖ 增加溶液的酸度，可加快反应速度。但酸度过高，会加速 I^- 被空气中的 O_2 氧化。
- ❖ 近终点时加入淀粉指示液，溶液呈蓝色，滴至蓝色消失（呈绿色）即为终点。
淀粉指示剂不可加入过早。
- ❖ 滴定开始时要快滴慢摇，以减少 I_2 的挥发，近终点时，要慢滴用力旋摇，以减少淀粉对 I_2 的吸附。
- ❖ 滴定结束后，溶液放置后可能会出现回蓝现象。如果不是很快变蓝，则是空气中的 O_2 氧化所致，不影响分析结果。如果很快变蓝，说明 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与 KI 的反应不完全，应重做实验。

(一) 0.1 mol/L Na₂S₂O₃ 滴定液的配制与标定

3. 数据处理:



$$\Rightarrow c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{6 \times m_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times 10^{-3} \times M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}}$$

三、滴定液配制与标定

(二) 0.05 mol/L I_2 滴定液的配制与标定

1. 配制方法：称取 36g KI 于小烧杯中，加水约50ml使溶解。再称取 I_2 13.0g，加入上述 KI 溶液中，搅拌至完全溶解后，再加盐酸3滴，加水至1000ml，摇匀，用垂熔玻璃滤器滤过。

❖ I_2 在水中的溶解度很小，且易挥发，将 I_2 溶解在浓 KI 溶液里， I_2 可与 I^- 生成配离子，提高 I_2 的溶解度，降低 I_2 挥发性。 I_2 易溶于 KI 浓溶液，但在 KI 稀溶液中溶解得很慢，因此，配制 I_2 溶液时，不能过早加水稀释，应搅拌使 I_2 在 KI 浓溶液中完全溶解后，再加水稀释。

(二) 0.05 mol/L I₂ 滴定液的配制与标定

2. 标定方法:

精密量取 I₂ 液25ml, 置碘瓶中, 加水100ml与盐酸 (9→100) 1ml, 轻摇混匀, 用Na₂S₂O₃ (0.1mol/L) 滴定至近终点时, 加淀粉指示液2ml, 继续滴定至蓝色消失。平行实验三次, 根据的Na₂S₂O₃浓度、用量和消耗I₂液的体积, 算出 I₂ 溶液的准确浓度。

3. 数据处理:



$$\Rightarrow c_{\text{I}_2} = \frac{c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{2 \times V_{\text{I}_2}}$$

四、应用示例

例题5-2

间接碘量法测定葡萄糖含量

称取试样约0.5g，精密称定，定容于100ml量瓶中，精密量取20ml加入碘量瓶中，加入 I_2 液（0.05mol/L）20.00ml，在不断摇动下滴加NaOH（1mol/L）至变成浅黄色，密闭、水封，暗处放置15min。取出，加入6mol/L HCl 2ml，摇匀，立即用 $Na_2S_2O_3$ （0.1mol/L）滴定剩余的 I_2 。近终点时加入2ml淀粉指示液，继续滴定至蓝色消失即为终点。平行三次，空白试验校正。

四、应用示例



1. 原理分析：

葡萄糖分子[C₆H₁₂O₆]中含有醛基，能在碱性条件下被过量的I₂氧化成羧基，然后用Na₂S₂O₃回滴剩余的I₂，主要反应为：

(1) I₂遇NaOH生成NaIO：



(2) NaIO在碱性溶液中将葡萄糖氧化成葡萄糖酸盐：



(3) 剩余的NaIO在碱性溶液中转变成NaIO₃及NaI：



四、应用示例

(4) 溶液经酸化后, 又析出 I_2 :



(5) 最后用 $Na_2S_2O_3$ 滴定液滴定析出的 I_2 :



2. 计算公式:



$$(C_6H_{12}O_6)\% = \frac{\frac{1}{2} \times c_{Na_2S_2O_3} \times (V_{\text{空}} - V_{\text{用}})_{Na_2S_2O_3} \times 10^{-3} \times M_{C_6H_{12}O_6}}{m_s} \times 100\%$$



第三节

高锰酸钾法



目录



一、基本原理



二、滴定液的配制与标定



三、应用示例

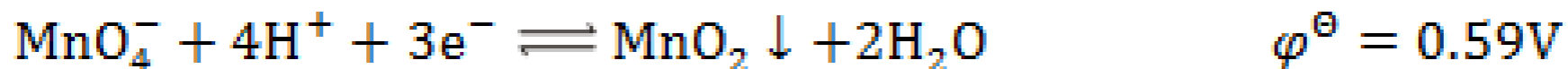
一、基本原理

1. 滴定条件： KMnO_4 是一种强氧化剂，其氧化能力与溶液的酸度有关。

❖ 在强酸性溶液中表现为强氧化剂，其电对反应：



❖ 在中性或弱酸性溶液中表现为较弱的氧化剂：



❖ 在强碱性溶液中表现为较弱的氧化剂：



一、基本原理

课堂活动

为什么高锰酸钾法通常在强酸性溶液中进行？为什么调节溶液酸度常选用硫酸而不选用盐酸或硝酸？



一、基本原理

2. 滴定方式： KMnO_4 法可采用不同的方式测定不同的物质，应用范围广。

- ❖ **直接滴定法：** 直接滴定具有还原性的无机物和有机物。
- ❖ **剩余滴定法：** 用来测定一些氧化性物质。
- ❖ **间接滴定法：** 用来测定一些不具有氧化性或还原性的物质。

二、滴定液的配制与标定

0.02 mol/L KMnO₄滴定液的配制与标定

1. 配制方法：取KMnO₄ 3.2g，加水1000ml，煮沸15min，密塞，静置2日以上，用垂熔玻璃滤器滤过，摇匀，存于棕色玻璃瓶中，贴上标签，备用。

- ❖ KMnO₄的氧化能力很强，易被水中的微量还原性物质还原而产生沉淀。
- ❖ KMnO₄在水中也能自行发生分解，且反应能被生成的MnO₂催化，见光分解更快。



二、滴定液的配制与标定

2. 标定方法:

取在 105°C 干燥至恒重的基准 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 约 0.2g ，精密称定，加新沸过的冷水 250ml 与 H_2SO_4 10ml ，搅拌使溶解。自滴定管中迅速加入 KMnO_4 溶液约 25ml （边加边振摇，以避免产生沉淀），待褪色后，加热至 65°C ，继续滴定至溶液显微红色并保持 30 秒不褪。滴定结束时，溶液温度不能低于 55°C 。平行实验三次，根据 KMnO_4 溶液的用量与 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的质量，算出 KMnO_4 溶液的准确浓度。

二、滴定液的配制与标定

- ❖ **温度：**在室温下此反应速率缓慢，常将 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液加热至 $75 \sim 85^\circ\text{C}$ 并在滴定过程中保持溶液的温度不低于 60°C 。若高于 90°C ，会使 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 分解。
- ❖ **酸度：**一般用 H_2SO_4 调节酸度，滴定开始时的酸度应为 $0.5 \sim 1 \text{ mol/L}$ ，滴定结束时约为 $0.2 \sim 0.5 \text{ mol/L}$ 。酸度过低 KMnO_4 易分解为 MnO_2 ，酸度过高又会促 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 分解。
- ❖ **指示剂：**自身作指示剂，终点以保持粉红色30秒不褪为宜。
- ❖ **滴定速度：**开始滴定时，应慢滴，随着反应生成 Mn^{2+} 的增多，滴定速度可随之加快。滴定前若加入少量 Mn^{2+} 作催化剂，可加快开始时的滴定速度。

二、滴定液的配制与标定

3. 数据处理:



$$c_{\text{KMnO}_4} = \frac{2 \times m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{5 \times M_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} \times V_{\text{KMnO}_4} \times 10^{-3}}$$

◆ 每1ml KMnO_4 (0.02mol/L) 滴定液相当于6.70mg的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。

$$m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} = V_{\text{KMnO}_4} \times 6.70 \times 10^{-3} \times \frac{c_{\text{KMnO}_4}}{0.02000}$$

三、应用示例

例题5-3

硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 含量的测定

精密称取样品0.5956g，加稀硫酸与新沸过的冷水各15ml溶解后，立即用0.02005mol/L的 KMnO_4 滴定液滴定至溶液显持续的粉红色，消耗 KMnO_4 滴定液21.12ml，已知每1ml KMnO_4 滴定液（0.02mol/L）相当于27.80mg的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，求样品中硫酸亚铁（ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）的含量。

三、应用示例

解析:



$$\begin{aligned}(\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})\% &= \frac{V_{\text{KMnO}_4} \times 27.80 \times 10^{-3} \times \frac{c_{\text{KMnO}_4}}{0.02000}}{m_s} \times 100\% \\ &= \frac{21.12 \times 27.80 \times 10^{-3} \times \frac{0.02005}{0.02000}}{0.5956} \times 100\% \\ &= 98.83\%\end{aligned}$$



第四节

亚硝酸钠法



目录



一、基本原理



二、指示终点的方法



三、滴定液的配制与标定



四、应用示例

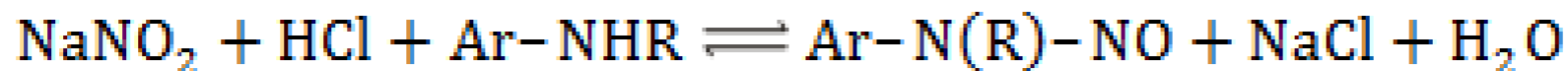
一、基本原理

1.概念：以 NaNO_2 为滴定液的氧化还原滴定法。

❖ **重氮化法：**用 NaNO_2 滴定芳伯胺类化合物的方法。



❖ **亚硝基化法：**用 NaNO_2 滴定芳仲胺类化合物的方法。



一、基本原理

2.重氮化法

❖ **原理：** $\text{NaNO}_2 + 2\text{HCl} + \text{Ar-NH}_2 \rightleftharpoons [\text{Ar-N}^+ \equiv \text{N}]\text{Cl}^- + \text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$

❖ **滴定条件**

酸的种类和浓度：重氮化反应在HBr酸中 fastest, HCl中次之, HNO₃和H₂SO₄中最慢。因HBr较贵, 芳伯胺盐酸盐较硫酸盐溶解度大, 所以常用盐酸。一般控制酸度在1 ~ 2 mol/L, 酸度过高会阻碍芳伯胺的游离, 影响重氮化反应的速率; 酸度过低, 不但生成的重氮盐易分解, 且易与尚未被重氮化的芳胺偶合生成重氮氨基化合物, 使测定结果偏低。

滴定速度与温度：重氮化反应的速率随温度的升高而加快, 但温度高时重氮盐易分解且亚硝酸也易分解和逸失。实验证明, 温度在5°C以下, 测定结果较为准确。



一、基本原理

知识链接

取代基对重氮化反应速度的影响

在苯胺环上，特别是在氨基的对位上，

- 1.有吸电子基团时，如-COOH、-SO₃H、-NO₂、-X等，使重氮化反应加快。
如，磺胺类药物的重氮化反应较快。
 - 2.有斥电子基团时，如-CH₃、-OH、-OR，使反应减慢。如，非那西丁的水解产物重氮化反应较慢。
- 对于反应较慢的重氮化反应，通常加入适量的KBr作催化剂，提高反应速率。



一、基本原理

知识链接

快速滴定法

开始滴定时将滴定管尖插入液面下约 $2/3$ 处，迅速加入大部分滴定液，随滴随搅拌，接近终点时，再将管尖提出液面，再缓缓滴定至终点。这样，开始生成的 HNO_2 在剧烈搅拌下向四周扩散并立即与芳伯胺反应，来不及分解和逸失即可反应完全。这种“快速滴定法”可有效缩短滴定时间，在 30°C 以下可保证分析结果准确。



二、指示终点的方法

1. 外指示剂法

用淀粉-KI 糊或试纸来指示终点。



2. 内指示剂法

橙黄IV、中性红、二苯胺等。

3. 永停法

三、滴定液的配制与标定

0.1 mol/L NaNO_2 滴定液的配制与标定

1. 配制方法:

取 NaNO_2 7.2g, 加无水 Na_2CO_3 0.10 g, 加水适量使溶解成1000ml, 摇匀。

- ❖ 亚硝酸钠水溶液不稳定, 放置过程中浓度会逐渐下降, 配制时需加入少量稳定剂 Na_2CO_3 , 使溶液呈弱碱性 ($\text{pH}=10$), 三个月内浓度几乎不变。
- ❖ 亚硝酸钠溶液遇光易分解, 应贮于棕色瓶中, 密闭保存。

三、滴定液的配制与标定

2. 标定方法：

称取在120°C干燥至恒重的基准对氨基苯磺酸约0.5g，精密称定，加水30ml与浓氨试液3ml，溶解后，加盐酸（1→2）20ml，搅拌，在30°C以下用本液迅速滴定，滴定时将滴定管尖端插入液面下约2/3处，随滴随搅拌；至近终点时，将滴定管尖端提出液面，用少量水洗涤尖端，洗液并入溶液中，继续缓缓滴定，用永停法（通则0701）指示终点。每1ml NaNO₂滴定液（0.1mol/L）相当于17.32mg的对氨基苯磺酸。根据本液的消耗量与对氨基苯磺酸的取用量，即可求出本液的准确浓度。

3. 数据处理：❖每1ml NaNO₂滴定液（0.1mol/L）相当于17.32mg的对氨基苯磺酸。

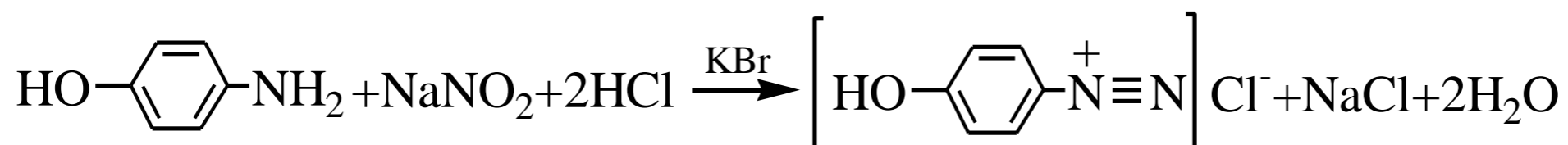
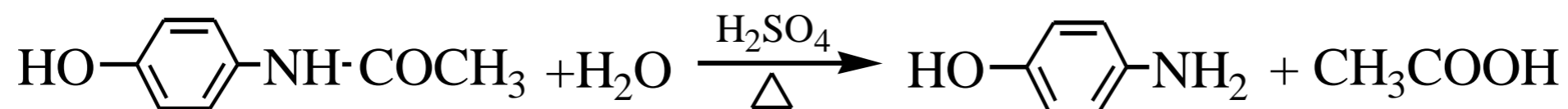
$$C_{\text{NaNO}_2} = \frac{m_{\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}} \times 0.1000}{V_{\text{NaNO}_2} \times 17.32 \times 10^{-3}}$$

四、应用示例

例题5-4

扑热息痛的测定（重氮化法）

扑热息痛分子[C₈H₉NO₂]结构中含芳酰胺基，经水解后可得到游离的芳伯胺，因此可以用重氮化法测定其含量。



$$(\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2)\% = \frac{c_{\text{NaNO}_2} \times V_{\text{NaNO}_2} \times 10^{-3} \times M_{\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2}}{m_s} \times 100\%$$

小结

方法	直接碘量法	间接碘量法	NaNO ₂ 法	KMnO ₄ 法
滴定液	I ₂	Na ₂ S ₂ O ₃	NaNO ₂	KMnO ₄
反应介质	酸性、中性、弱碱性	中性或弱酸性	HCl	H ₂ SO ₄
指示剂	淀粉	淀粉	淀粉-KI	KMnO ₄
加入时机	滴定前加入	近终点加入	外指示剂	——
终点判断	蓝色出现	蓝色消失	蓝色线条	粉红色出现
基准物质	As ₂ O ₃	K ₂ Cr ₂ O ₇	C ₆ H ₇ NO ₃ S	Na ₂ C ₂ O ₃



药品

第五章 氧化还原滴定法

THANKS

谢谢观看